

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11119168 A**

(43) Date of publication of application: **30.04.99**

(51) Int. Cl

G02C 7/04
C08F220/12
C08F230/08
C08F290/06
// C08F220/36

(21) Application number: **09278311**

(22) Date of filing: **13.10.97**

(71) Applicant: **SEED CO LTD**

(72) Inventor: **SAKURAI JUNKO**
KOBAYASHI KAZUNORI
UNO KENJI

(54) CONTACT LENS

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide contact lenses which have an excellent oxygen permeation coefft. and mechanical strength, is suitable for lacrimal fluid exchange and are light in weight and good in wearing feel.

monomer copolymerizable with these monomers as a fourth component, has a sp. gr. of 0.90 to 1.05 at 36°C and has the oxygen permeation coefft. of 340 is constituted.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

SOLUTION: The lightweight contact lens which consists of a copolymer contg. 20 to 70 pts.wt. radical polymerizable silicon based monofunctional monomer contg. 10 to 30% silicon atoms and having, as a functional group, one methacrylic or acrylic group in the molecule as a first component, 1 to 10 pts.wt. tri(meth)acrylate having a urethane bond as a second component, 10 to 70 pts.wt. alkyl(meth)acrylate having 3 4C alkyl group as a third component and 0 to 10 pts.wt.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-119168

(43)公開日 平成11年(1999)4月30日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 2 C 7/04
C 0 8 F 220/12
230/08
290/06
// C 0 8 F 220/36

識別記号

F I
G 0 2 C 7/04
C 0 8 F 220/12
230/08
290/06
220/36

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-278311

(22)出願日

平成9年(1997)10月13日

(71)出願人 000131245

株式会社シード

東京都文京区本郷2丁目40番2号

(72)発明者 桜井 淳子

東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会
社シード内

(72)発明者 小林 和則

東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会
社シード内

(72)発明者 宇野 慶治

東京都文京区本郷二丁目40番2号 株式会
社シード内

(74)代理人 弁理士 山下 良平 (外1名)

(54)【発明の名称】 コンタクトレンズ

(57)【要約】

【課題】 酸素透過係数及び機械的強度に優れ、涙液交換に適する軽量で装用感が良好なコンタクトレンズを提供する。

【解決手段】 第一成分としてシリコン原子含有量が10%~30%で官能基としてメタクリル基またはアクリル基を分子中に一個有するラジカル重合性のシリコン系単官能単量体20~70重量部、及び第二成分としてウレタン結合を有するトリ(メタ)アクリレート1~10重量部、及び第三成分として炭素数4以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート10~70重量部、及び第四成分としてこれら単量体と共に重合可能な単量体0~10重量部を含む共重合体からなる、36°Cにおける比重が0.90~1.05で、酸素透過係数が40以上の軽量なコンタクトレンズ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一成分としてシリコン原子含有量が10%～30%で官能基としてメタクリル基またはアクリル基を分子中に一個有するラジカル重合性のシリコン系単官能単量体20～70重量部、及び第二成分としてウレタン結合を有するトリ(メタ)アクリレート1～10重量部、及び第三成分として炭素数4以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート10～70重量部、及び第四成分としてこれら単量体と共に重合可能な単量体0～10重量部を含む共重合体からなることを特徴とする36℃における比重が0.90～1.05で、酸素透過係数が40以上の軽量なコンタクトレンズ。

【請求項2】 前記ウレタン結合を有するトリ(メタ)アクリレートが、シリコン原子を有する請求項1記載のコンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はコンタクトレンズに関する。更に詳しく述べるなら、酸素透過係数及び機械的強度が高く、涙液交換に適する軽量で装用感が良好なコンタクトレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】 現在市販されているコンタクトレンズはその性状から軟質コンタクトレンズと硬質コンタクトレンズの2種に大別される。

【0003】 軟質コンタクトレンズでは、親水性モノマーである2-ヒドロキシエチルメタクリレートを主成分とする親水性ポリマーや、シリコンゴムなどの軟質疎水性ポリマーが使用されている。

【0004】 また、硬質コンタクトレンズではポリメチルメタクリレートなどの硬質材料が使用されている。

【0005】 これらのうち硬質コンタクトレンズは軟質コンタクトレンズに比べ取り扱いが簡便で、視力矯正効果も優れており広く使用されている。しかしながら、ポリメチルメタクリレートなどを使用した硬質コンタクトレンズは軟質コンタクトレンズに比べ装用感が劣り、酸素透過量が小さいため角膜への負担も大きい。

【0006】 そこでより一層装用感を向上させた硬質コンタクトレンズとして、シロキサン結合を有する(メタ)アクリレートを主成分とした酸素透過性硬質コンタクトレンズや、フッ素含有(メタ)アクリレートを使用して耐汚染性を向上させたレンズが多く開発されている。

【0007】 特公昭61-58006号公報にはアルキル(メタ)アクリレート単量体を主成分とする酸素透過性コンタクトレンズ材料が提案されており、ある程度の酸素透過性を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記硬質コンタクトレンズは酸素透過性の向上により確かに装用感は

向上しているものの、装用感を向上させる他の大きな要因である涙液の交換能力についての検討はほとんどなされていない。涙液の交換によって角膜が常に新鮮な涙液に漬かり、大気中の酸素の供給を受け易く、老廃物が流し去られ易いコンタクトレンズが望ましい。

【0009】 角膜上でのコンタクトレンズは、瞬目と共に上眼瞼により引き上げられ、その際涙液がコンタクトレンズ下に侵入し、開瞼と共にコンタクトレンズは下方に下がりながら再び角膜に吸い付けられる。このとき、

10 コンタクトレンズ下の余分な涙液が外へ排出される。瞬眼によってコンタクトレンズが涙液を出し入れするポンプのような役割を果たし、新鮮な酸素を供給している。

【0010】 本発明の目的は、酸素透過係数及び機械的強度に優れ、涙液交換に適する軽量で装用感が良好なコンタクトレンズを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明では、共重合体に少なくとも、第一成分として良好な酸素透過性を持たせるために、官能基としてメタクリル基またはアクリル基

20 を分子中に一個有するラジカル重合性のシリコン系単官能単量体、第二成分として充分な強度を持たせるために、ウレタン結合を有するトリ(メタ)アクリレート、第三成分として涙液交換に適する軽量なコンタクトレンズを得るために、炭素数4以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを使用している。

【0012】 すなわち、本発明は、第一成分としてシリコン原子含有量が10%～30%で官能基としてメタクリル基またはアクリル基を分子中に一個有するラジカル重合性のシリコン系単官能単量体20～70重量部、及

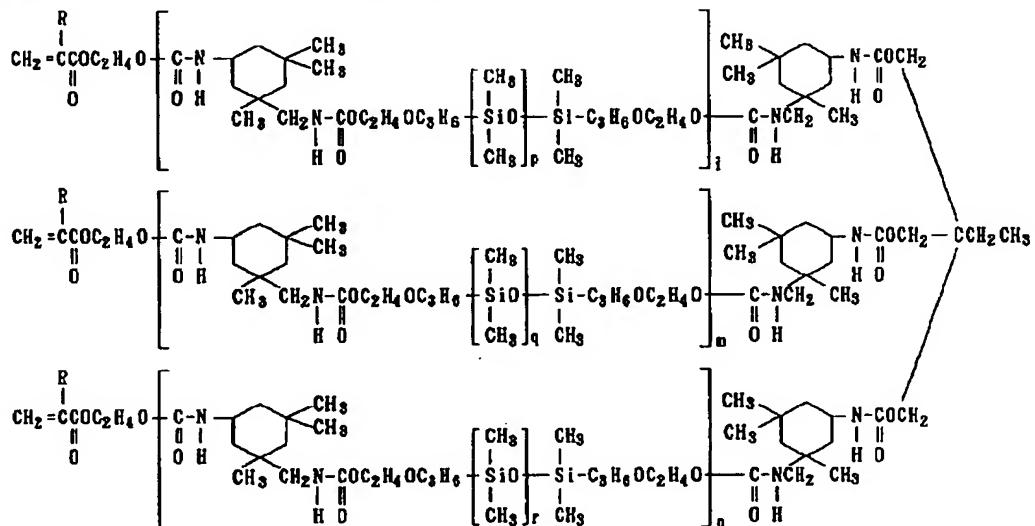
30 び第二成分としてウレタン結合を有するトリ(メタ)アクリレート1～10重量部、及び第三成分として炭素数4以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート10～70重量部、及び第四成分としてこれら単量体と共に重合可能な単量体0～10重量部を含む共重合体からなることを特徴とする36℃における比重が0.90～1.05で、酸素透過係数が40以上の軽量なコンタクトレンズである。

【0013】

【発明の実施の形態】 本発明で使用される第一成分としてのシリコン系単量体は単官能シロキサン単量体であり、本発明に使用される具体例として、ペンタメチルジシロキサンルメチル(メタ)アクリレート、ペンタメチルジシロキサンルプロピル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、イソブチルヘキサメチルトリシロキサンルメチル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルメチル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルグリセロール(メタ)アクリ

リレート、メチルビス(トリメチルシリコキシ)シリルブロピルグリセロール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0014】これらシリコン系単量体の使用量が多いほど酸素透過係数は大きくなるが、切削、加工に耐え得る充分な硬度や耐熱性を得るために、本発明では20~70重量部、好ましくは30~60重量部で使用される。20重量部未満では、酸素透過係数の大きい材料が得られ難く、また70重量部を越えると切削、加工に耐え得る材料になり難い。更に、本発明の効果である低比重の *10



(I)

(式中Rは水素原子またはメチル基、p, q, rは1~40、i, m, nは1~10の整数を表す。)

これらウレタン結合を有するラジカル重合性のシリコン含有トリ(メタ)アクリレートの使用量が多いほど、柔軟性や機械的強度は大きくなり酸素透過係数は向上するが、本発明の効果である低比重となり難く、また相溶性も悪くなるので、本発明では1~10重量部で使用される。

【0018】次に、第三成分として一般式(II) :

【0019】

【化2】



(式中R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭素数4以上のアルキル基)で表されるアルキル(メタ)アクリレートが必須成分として用いられる。R₂が表すアルキル基の好ましい炭素数は4~18である。

【0020】本発明においては、一般式(II)で表される炭素数4以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを用いたことに特徴があり、これを使用することにより涙液交換に適した低比重なコンタクトレンズを得ることができる。本発明で使用されるアルキル

*材料となり得ない。

【0015】次に、本発明の第二成分として酸素透過係数と機械的強度を向上させるために、ウレタン結合を有するラジカル重合性のトリ(メタ)アクリレートを必須成分とする。本発明に使用されるものは、ウレタン結合を有するラジカル重合性のシリコン含有トリ(メタ)アクリレートであり、下記構造式からなるものである。

【0016】一般式(I) :

【0017】

【化1】

※(メタ)アクリレートの具体例として、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、30 t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、3-メチルトリデシル(メタ)アクリレート、6-メチルトリデシル(メタ)アクリレート、7-メチルトリデシル(メタ)アクリレート、2,11-ジメチルドデシル(メタ)アクリレート、2,7-ジメチル-4,5-ジエチルオクチル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、i-ステアリル(メタ)アクリレート、などの直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0021】これらアルキル(メタ)アクリレートの使用量が多いほど涙液交換に適した低比重な素材になるが、切削、加工に耐え得る充分な硬度や耐熱性を得るために本発明では10~70重量部、好ましくは20~6

0重量部で使用される。

【0022】更に、本発明では目的とするコンタクトレンズに要求される性質により、第一～第三成分の他に第四成分として、これら単量体と共重合可能な単量体を共重合成分に使用することができる。

【0023】例えば、ある程度の硬度や柔軟性を持たせたり、樹脂の透明性を向上させたり、カラーレンズ用の色素の定着を向上させる単量体の例として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、i-ブロピル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、などの直鎖状、分岐鎖状または環状の単量体が挙げられ、また、得られるコンタクトレンズに親水性を付与する場合には、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジブロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジメチルアクリルアミド、N-ビニルビロリドンなどの親水性単量体が挙げられ、更に得られるコンタクトレンズ材料に耐汚染性を付与するためには、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソブロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレートなどのフルオロアルキル(メタ)アクリレートが挙げられ、切削、加工性、材料の強度を向上させる場合には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の各種のメタクリル、アクリル及びジビニルベンゼン、トリビニルベンゼンなどが挙げられる。しかし、材料の酸素透過性、本発明の効果である軽量さなどを損なわないためにもこれら単量体は10重量部以下で使用する。

* 【0024】本発明における共重合は、通常のラジカル重合により行うことができ、ラジカル重合開始剤として、例えば2, 2'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ

10 酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)に代表されるアゾ化合物や、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、ビス(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカボネート、 α , α' -ビス(ターシャリーブチルペルオキシ)ジイソブロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ターシャリーブチルペルオキシ)ヘキサンに代表される過酸化物を使用することができる。

【0025】重合はあらかじめコンタクトレンズ形状に調節されている型中に重合開始剤を含む単量体を注入し

20 重合することも可能であるし、チューブ状の型中で重合をした後に目的とするコンタクトレンズに切削、研磨を施す方法も可能である。また、重合は一般に加熱重合が用いられるが、紫外線や、 γ 線照射による重合法も本発明の範囲内である。

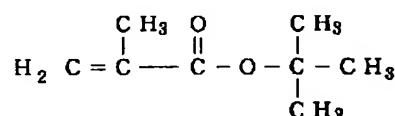
【0026】また、本発明により得られたコンタクトレンズを後に染料により染色することや、表面に濡れ性を与えるために、紫外線照射、オゾン照射、酸素プラズマ照射などを行うことが可能である。更に、表面に各種の親水性基を結合させることも本発明の範囲内である。

30 【0027】次に、本発明における実施例を以下に示すが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0028】(実施例1～8)式:

【0029】

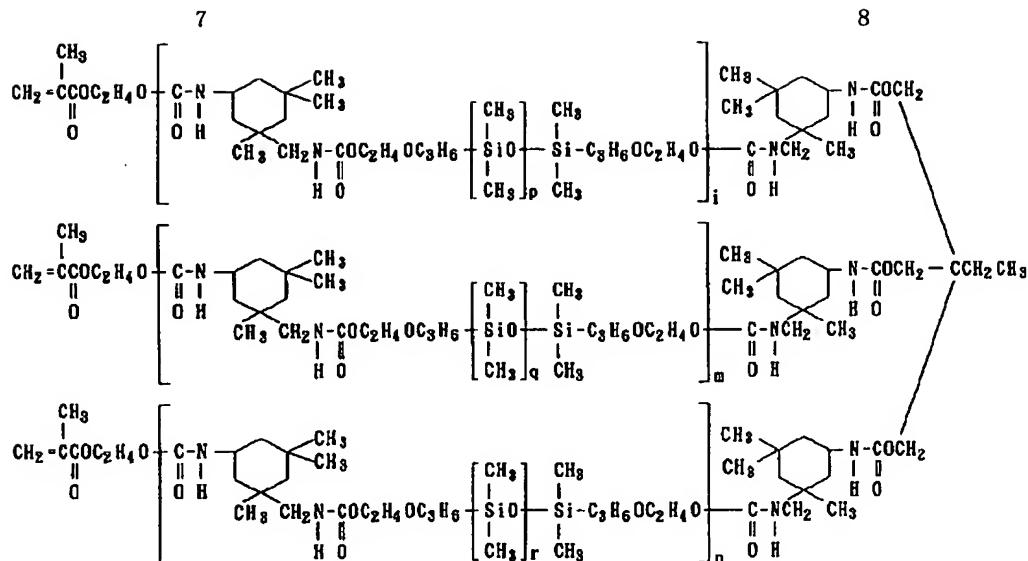
【化3】



40 で表されるターシャリーブチルメタクリレート(t-BuMA)、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート(SiMA)、

【0030】

【化4】



$$p, q, r = 1, 0$$

$$3 \leq i + m + n \leq 14$$

Mn = 1 0 0 0 0

で表されるシリコン含有ウレタンアクリレート (U A) 、メチルメタクリレート (MMA) 、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート (3 F E) 、及びエチレングリコールジメタクリレート (E D) を表 1 に示すように調整した。

【0031】上記各成分を均一になるように充分攪拌した後、内径15mm、深さ300mmのポリプロピレン製の試験管に注入し、窒素置換した後35℃から50℃を30分で昇温し、50℃を15時間保ちその後75℃まで8時間かけて昇温して重合させた。重合終了後、乾燥機内に移し90℃で一晩乾燥した後、ポリプロピレン製の試験管から離型し、90℃のシリコンオイル中に3時間浸漬した後、117℃の真空乾燥機で一晩乾燥し棒状の重合体を得た。得られた重合体を所定の厚さに切削

* し、更に研磨して物性評価サンプルを得た。

【0032】比重、酸素透過係数(Dk)、及び強度を評価した。その評価結果を表2に示す。また、評価方法

20 は以下のようである。

【0033】評価方法

· 比重

日本シイベルヘグナー製自動比重測定装置を用いて36℃で測定した。

【0034】・酸素透過係数 (Dk) (10⁻¹¹ cm³ cm/sec · cm² · mmHg)

MOCON社製OX-TRAN 100Aを用いて、研磨されたサンプルを36℃で測定した。

【0035】・強度
30 得られた重合体を切削、研磨してコンタクトレンズを得て反転させた。その時、割れないレンズを○割れたレンズを×として、強度を評価した。

[0036]

表1 組成

実施例	モノマー組成(重量部)					
	S 1 MA	t - B u MA	U A	M M A	3 F E	E D
1	6 0	3 0	5	0	0	5
2	5 5	3 5	5	0	0	5
3	5 0	4 0	5	0	0	5
4	6 0	3 5	5	0	0	0
5	5 5	4 0	5	0	0	0
6	5 0	4 5	5	0	0	0
7	4 5	4 0	5	5	0	5
8	4 5	4 2	5	0	8	0

【0037】

表2 物性値

実施例	比重 (36℃)	D k	強度
1	0.9940	75.9	○
2	0.9965	73.0	○
3	0.9998	70.2	○
4	0.9820	76.5	○
5	0.9852	72.0	○
6	0.9880	69.2	○
7	0.9992	64.5	○
8	0.9994	66.7	○

【0038】表2に示した物性値より、実施例1～8は涙液交換に適する低比重で酸素透過係数及び機械的強度が高く、切削、加工に耐え得る強度を持つ優れたものであった。

【0039】本発明では3官能ウレタン(メタ)アクリレートを使用しているため充分な架橋効果が得られるた

*め、エチレングリコールジメタクリレート(ED)を使用しなくても充分な強度を得ることができる。エチレングリコールジメタクリレート(ED)を使用しないことで比重も更に低くなり涙液交換により適したものになり、酸素透過係数値も大きくなり角膜への負担が少ないコンタクトレンズ材料として好適である。

【0040】比較例1～6

表3に示すような組成となるように調整し、実施例1～8と同様にして共重合体を得、所定の厚さに切削し、更に研磨して物性評価サンプルを作製した。この物性評価*

*サンプルを実施例1～8と同様にして評価した。その評価結果を表4に示す。

【0041】

表3 組成

比較例	モノマー組成(重量部)						
	SiMA	Bis-SiMA	t-BuMA	UA	MMA	3FE	ED
1	55	0	40	0	0	0	5
2	0.0	55	40	0	0	0	5
3	45	0	30	5	15	0	5
4	0.0	45	35	0	15	0	5
5	45	0	30	5	0	15	5
6	0.0	45	35	0	0	15	5

Bis-SiMA: 1, 3-ビス(4-メタクリロキシブチル)テトラジメチルシロキサン

【0042】

表4 物性値

比較例	比重 (36°C)	Dk	強度
1	0.9954	70.0	×
2	1.0095	38.0	×
3	1.1004	55.0	○
4	1.1305	49.5	×
5	1.1550	57.0	○
6	1.1273	40.4	×

【0043】表4に示したように、シリコン含有ウレタンアクリレート(UA)を用いず、2官能のシリコン系単量体を用いて架橋効果を向上させてもレンズを反転させると割れてしまい、ウレタンアクリレートを配合しているときに比べ充分な強度は得られなかった。

【0044】また、メチルメタクリレート(MMA)、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(3FE)を10重量部より多く使用すると、涙液交換に適す

※る軽量なコンタクトレンズは得られず、角膜に負担のかからないコンタクトレンズとしては不適である。

【0045】

【発明の効果】本発明のコンタクトレンズは、シリコン系単量体にシリコン含有ウレタンアクリレート、及び炭素数4以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートを用いることで、優れた酸素透過性、機械的強度を有し、涙液交換に適する低比重な素材にすることが

できるので角膜に負担のかからないコンタクトレンズと * * して好適なものである。